

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61281966 A

TITLE: TOTAL CARBON MEASURING INSTRUMENT

PUBN-DATE: December 12, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MORITA, YOZO

MIKI, HIDEYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SHIMADZU CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP60124633

APPL-DATE: June 7, 1985

INT-CL (IPC): G01N031/12, G01N021/35

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent the interference of a measured value and the attack of a combustion pipe and oxidation catalyst by the inorg. salt-component in a sample by providing a carrier gas supply part, humidifying part, sample introducing part and combustion part, etc.

CONSTITUTION: A carrier gas is fed from the carrier gas supply part 2 to a humidifier 4 and the humidified gas is fed to the combustion part 10 held at a prescribed temp. where the carrier gas is passed through the catalyst 7. The gas is then passed successively through a moisture condensing part 11, a filter part 12 and a non-dispersion type IR gas detector (NDIR) 13 by which the gas is held in the stationary state. The sample is then injected from a sample injector 5 into a sample injecting part 6. This sample is oxidized in the combustion part 10 by which the C component is converted to CO_2 . The moisture is removed from the gas in the removing part 11 and after the gas is filtered 12, the gas is fed to the NDIR13, by which the CO_2 is detected. The CO_2 content is measured in an arithmetic and quantitative determination part 14 for the peak area of the detection signal from the NDIR13. The measured value is displayed on a display part 15.

Best Available Copy

COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-281966

⑬ Int.Cl.

G 01 N 31/12
21/35

識別記号

GAD

庁内整理番号

8506-2G
7458-2G

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 全炭素測定装置

⑯ 特 願 昭60-124633

⑰ 出 願 昭60(1985)6月7日

⑱ 発 明 者 森 田 洋 造 京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三
条工場内

⑲ 発 明 者 三 木 英 之 京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三
条工場内

⑳ 出 願 人 株式会社島津製作所 京都市中京区河原町通二条下ル一ノ船入町378番地

㉑ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

明 和 書

1. 発明の名称

全炭素測定装置

2. 特許請求の範囲

1. 純炭素又は炭素を含有する不活性ガスのキャ
リヤガス供給部、加温部、試料導入部、二酸化炭
素などの炭素含有ガス成分を實質的に吸着せず、
低熱伝導度で耐熱性の繊維状担体に酸化触媒を担
持させた触媒が充填され加熱炉を具備した燃焼部、
水分凝縮除去部、濾過部、非分散形赤外線ガス検
出器、検出信号のピーク面積の演算・定量部並び
に表示部を順に連結してなる全炭素測定装置。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

この発明は、水性系試料の炭素含有物質を燃焼
させて生成した二酸化炭素をガス検出器で検出す
ることによつて全炭素(無機及び有機)量を測定
する全炭素測定装置に関し、特に 500～700℃の
とき低温で炭素含有物質を燃焼させて生成した
二酸化炭素をガス検出器で検出しその検出信号の

ピーク面積から全炭素量を測定する全炭素測定装
置に関する。

(ロ) 従来の技術

従来の全炭素測定装置としては特公開49-

25236号に開示されているものが挙げられる。こ
の測定装置は水性系試料を炭素ガスで燃焼部に送
り 700～1100℃好ましくは 900～1000℃に加熱し
て試料中の炭素含有物質を燃焼させ生成した二酸
化炭素をガス検出器で検出しその検出信号のピー
ク高さを測定して全炭素量を測定する方法である。
しかしこの測定装置には次のような問題点がある。

(1) 燃焼温度が高いために、例えば海水のよう
な無機塩分(塩化ナトリウムなど)を多量に含有
する試料の場合、a) 干渉性物質を発生し測定を
妨害して測定精度を低下させる、及びb) この無
機塩分が燃焼管(石英ガラス、アルミナなど)や
燃焼触媒をおかし寿命を短くする。

(2) ピーク高さで測定するために、a) 燃焼温
度を 900℃以下に下げると難燃性の物質や高い
分解温度を要する炭酸塩(K_2CO_3 など)など

Best Available Copy

は測定値が低くなる、b) 試料注入の速度が測定値に影響する、c) 試料注入量が多過ぎると燃焼部の温度が一時的に低下するため感度や繰り返し精度が低下する。したがって注入量を増加させて測定感度を上昇させることがむづかしい、及びd) 注入量は一定でなければならない。

また特開昭52-48391号には、水性試料を炭素ガス含有の不活性ガスで燃焼部に送って該不活性ガス流を閉止して燃焼部を密封状態にしておいて、700℃以下の低温で加熱し試料中の炭素含有物質を十分に燃焼させた後、生成した二酸化炭素ガスを不活性ガス流でガス検出器に送って検出し、その検出信号のピーク高さを測定して全炭素量を測定するいわゆる密封式の装置が開示されている。この装置によれば燃焼温度が低いので前記従来例のような燃焼温度が高いことが原因の問題点は解消するが、電磁弁やタイマ装置を要しコスト高になるとか一旦ガス流を停止するためにシステムブランク（全炭素分が零の水を注入した際に生ずるピーク）が高くなるという不利な点がある。

高純度空気などが用いられる。いずれも不純物としてCO₂、CO、炭化水素が1ppm以下のものが望ましい。

加湿器は、水酸化ナトリウムなどで弱アルカリ性とした水を入れた容器からなり、キャリアガスをこの水面上もしくは水面下を通過させることができるよう構成されたものである。本発明の装置の触媒床はシステムブランクの発生が極力小さくなっているが、加湿器によりキャリアガスを加湿することにより、さらに抑制する効果がある。

なお、加湿器内の水をアルカリ性にするのは、水中に溶解する二酸化炭素をアルカリ塩にして水中に固定するためと、キャリアガス中にもし二酸化炭素が含まれている場合、それを除去するためである。

試料導入部は通常燃焼部の入口部に取付けられている。

燃焼部は石英などの耐熱性材料の容器からなり、次のような酸化触媒が充填されている。すなわち白金、ロジウム、これらの混合物などの貴金属触

(ハ) 発明が解決しようとする問題点

この発明は、上記のごとき従来例の問題点を改善するとともに500～700℃という比較的低温で試料中の炭素含有物質を燃焼させしかも上記密封式の装置のように特別の装置や操作を要せず、特に炭素成分の含有量が微量の（1ppm以下）試料を多量に注入して炭素分を測定するいわゆる高感度測定に好適な炭素測定装置を提供するものである。

(ニ) 問題を解決するための手段及び作用

この発明は、純酸素又は酸素を含有する不活性ガスのキャリアガス供給部、加湿部、試料導入部、二酸化炭素などの炭素含有ガス成分を実質的に吸着せず、低熱伝導度の耐熱性の繊維状担体に酸化触媒を担持させた触媒が充填され加熱炉を具備した燃焼部、水分凝縮除去部、減圧部、非分散形赤外線ガス検出器、検出信号のピーク面積の演算・定量部並びに表示部を順に連結してなる全炭素測定装置を提供するものである。

この発明には純酸素ガス又は、酸素ガス含有の不活性ガスが用いられるが、後者のガスとしては

媒を担持させた、二酸化炭素を実質的に吸着せず低熱伝導度の耐熱性繊維状担体（例えば石英ウール、アルミナと酸化珪素とからなるセラミック繊維など）が用いられる。

また上記燃焼部は前記触媒を500～700℃以上に加熱しうる加熱炉を具備している。

担体としては前記のような二酸化炭素を実質的に吸着しないものを用いているので、加湿器によるキャリアガスへの加湿とあいまつてシステムブランクを低下させることができる。

また担体は前記のように熱伝導度が低く、しかも繊維状で保水性の良好なものであるため、多量（例えば400μl）の試料を注入しても、全量が瞬時に気化するのではなく、大半が触媒床の上部にいったん保持される。それとともに、触媒床上部の温度は、水の気化熱などのために一時的に低下するが、周囲から供給される熱により次第に温度は回復し、保持されている水やTOC成分などが気化する。

ただし、試料注入により温度低下するのは触媒

床上部の一部だけであり、それより下流側の大半の部分は加熱炉の温度（500～700℃）のままである。したがって、気化温度の低い成分から順次気化するが、いずれも加熱炉の温度に保持された触媒層を通過するため完全に燃焼し炭素分はすべてCO₂に酸化される。

全炭素成分の中には、気化—燃焼という過程を過らずに、直接、熱分解するものもあるが、いずれにしても、気化あるいは熱分解に要する温度が高い成分ほどCO₂の発生があとになり、最終的にはいずれの炭素物質もほぼ完全にCO₂になる。したがって、この発明の装置で多量の試料を注入することにより発生するピークの形状は、従来方式のようにTC成分の種類に依拠なく常に1つのピークになるのとは異なり、ほとんどの場合違なった2つのピークになる。

しかも種々検討した結果2つのピークは試料中に含まれる炭素成分の沸点に関係しており、沸点が約200℃以下のものは前のピーク、約300℃以上のものは後のピークとして出ることがわかった。

このことより、この発明の装置では、単に全炭素量を測定するだけでなく、含まれる全炭素成分に低沸点物質が多いのか高沸点物質が多いかも判断することも可能であり、例えば、純水製造プラントの管理に使用する場合、汚染などにより全炭素が増加した場合の原因推定のための有益な情報がえられることになる。

この発明の装置では、生成した二酸化炭素量は、検出器からの検出信号のピーク面積の演算・定量部によつて算出され、さらに表示部によつて表示される。そしてこの発明に用いられる前記演算・定量部は前記の2つのピークの面積の合計を演算・定量するものであつて、例えば下記のようなもので用いられ、図面によつて説明する。

第2図は演算・定量部と表示部との構成説明図、第3図はこの作動を示すフローチャート、第4a～4d図は作動を説明するためのグラフである。

次に演算・定量部の作動のステップを説明する。

101 データの初期化

非分散形赤外線ガス検出器（NDIR）からの

瞬時値を現在の値を含めt_n時間前までの値t_{n+1}個を記憶する。

瞬時値 S_n …… S₀ …… S₂、S₁、S₀

時刻 t_n …… t₂、t₁、t₀

102 第4a図におけるピークの立上り点(B)をチェックする。

第4b図において、

$$\left. \begin{array}{l} S_2 - S_1 > SV_1 \\ S_0 - S_1 > SV_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{の検出条件から} \\ \text{チェックする。} \end{array}$$

103 面積チェック開始点補正

(i) ピーク立上り検出時の値S₀がピーク検出開始時の値S_aより小さいとき

第4c図においてS₀ ≥ S_aとなるまで面積値加算は行なわないで(S=0)、S₀ ≥ S_aとなったらその時以後面積値加算(S=S+S₀)を行う。

(ii) ピーク立上り検出時の値S₀がS_aより大きいとき

第4d図においてS_i - S_a (n ≤ i < 0) と

なるまで瞬時値S_iをSに加えておいて

$$S = \sum_{i=0}^n S_i$$

その後データサンプリング毎に面積値加算(S=S+S₀)を行う。

104 ピーク点のチェック

S₀ < S_aのとき、S₁ - S₀としてピーク値をメモリしておく。

105 ピーク終了チェック

第4e図において

$$\left. \begin{array}{l} (S_1 - S_0) < S f_1 < 0 \\ (S_0 - S_1) < S f_2 < 0 \\ (S_0 - S_1) < S f_t < 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{の条件で} \\ \text{チェックする。} \end{array}$$

106 ベースラインのドリフトチェック

第4f図において、ピーク終了チェック点(C)が(i)の場合は不可、(ii)の場合は可とする。

107 ピーク高さのチェック

S_pが基準値S_{p0}より大きいときは可、S_p < S_{p0}のときは不可とする。

108 ピーク幅チェック

(t - t_s)の値が基準値t₀より大きいときは

可、小さいときは不可とする。

109 バースラインドリフト補正

第4図(a)及び(b)において $S' - S - S_0$ として補正する。

110 面積値チェック

補正面積 S' が最小面積基準値 S_0 より大きいときは可、また小さいときは不可とする。なお、110のチェックで可となつたときピークが検出されたものとしてその値 S' の値をメモリーし、この値をもとに定量値演算を行う。

注：a) 105及び106で不可となつた場合は引続きピーク終了点をチェックする。

b) 107～110のチェックで不可となつた場合はあらためてピーク立上りからチェックする。

(ホ) 実施例

この発明の装置を、第1図に示す一実施例の構成説明図で説明する。

第1図の全炭素測定装置(1)はキャリアガス供給部(2)、アルカリ性水(3)を入れた加温器(4)、試料注入部(5)、触媒(7)を充填した燃焼管(6)と加熱炉(8)と

分を下記条件下で測定した結果を述べる。

(a) 測定試料

超純水

エタノール (500ppb)

フタル酸水素カリウム水溶液 (500ppb)

エタノール (250ppb) + フタル酸水素
カリウム (250ppb)

注：() 内は炭素濃度

試料注入量 400 μ l

エタノールとフタル酸水素カリウムは標準試料

(b) 測定条件

キャリアガス：高純度空気

キャリアガス流量：150ml/min

燃焼部内温度：680℃

燃焼管：石英ガラス

酸化触媒：石英ウールに白金黒を担持させたもの。

上記測定の結果、えられたピークを第5図に示す。このピークのうちエタノール+フタル酸水素

からなる燃焼部(6)、水分凝縮除去部(9)、濾過部(10)、NDIR(11)、NDIRからの検出信号のピーク面積の演算・定量部(14)並びに表示部(15)から構成されている。なお、(5)は試料注入器である。

この装置によつて次のようにして試料の全炭素が測定される。

まずキャリアガスをキャリアガス供給部(2)から加温器(4)に送つて加温してから所定温度に保持した燃焼部(6)に送り触媒(7)中を通過させ、次いで水分凝縮部(9)、濾過部(10)及びNDIR(11)を順に通過させて定常状態に保持する。次いで試料注入器(5)から試料を試料注入部(5)に注入する。試料は燃焼部(6)内で酸化されて炭素成分が二酸化炭素に変換され、水分凝縮除去部(9)で水分が除去され、次いで濾過部(10)で濾過された後、NDIR(11)に送られ二酸化炭素が検出される。そしてNDIR(11)からの検出信号のピーク面積の演算・定量部(14)で二酸化炭素量が測定され、測定値が表示部(15)に表示される。

次に上記の測定装置を用い、下記の試料の炭素

カリウムの試料では、エタノール(左側)とフタル酸水素カリウム(右側)の2つのピークが得られ、これらのピーク面積の合計として全炭素分が測定される。

(ハ) 発明の効果

この発明の装置には次のような利点がある。

(1) 燃焼温度が低いので、試料中の無機塩分によつて測定値が干渉されたり燃焼管や酸化触媒がおかされたりすることがない。

(2) キャリアガスが加温され、触媒の担体には二酸化炭素を実質的に吸着しないものが用いられることから、システムブランクを低下することができる。

(3) 燃焼温度が500～700℃という低温で、触媒の担体として熱伝導度が低く、しかも繊維状で保水性の良好なものが用いられるので、試料水分の気化がゆるやかになる。したがつて炭素成分が微量(1ppb以下)の試料の炭素分を高精度で測定するために比較的多量の試料(例えば400 μ l)を注入して行う高感度測定の場合でも一挙に多量の

水分が気化しないので、急激に内圧が上昇して発生ガスの触媒床への通過速度が急激すぎて、十分な酸化反応がおこらないということがない。

また高感度測定時に例えば1 μ mの標準溶液を400 μ l注入して検量線を作成する必要があるが、実際に1 μ mの標準溶液を調製することは使用する水の純度の問題や調製操作中の外部からの汚染の問題のため極めてむづかしく細心の注意を要する。この発明の方法によれば調製の容易な40 μ m標準液を10 μ l注入すれば同じ結果（同じピーク面積）が得られるので、これで検量線を作成することができる。

上記のようにこの発明の装置は、特に上記の高感度測定に好適である。

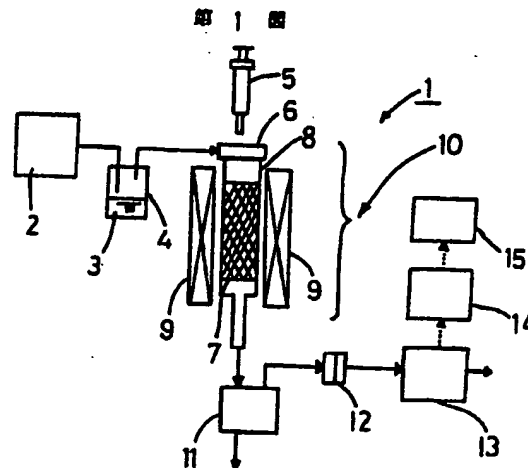
(4) 試料の燃焼は時間的には完了しないので、低沸点の炭素含有成分のピークと高沸点の炭素含有成分のピークと高沸点の炭素含有成分のピークとの複数のピークが得られ、試料中の炭素含有成分の情報が得られる。

4. 図面の簡単な説明

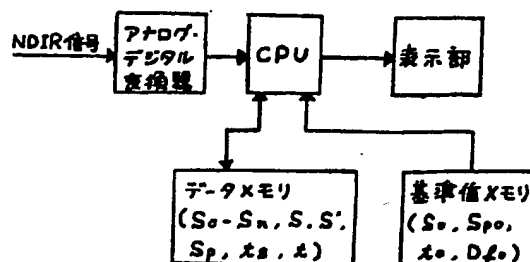
第1図はこの発明の装置の一実施例の構成説明図、第2図は、第1図における、検出信号のピーク面積の演算・定量部(4)及び表示部(5)のブロック図、第3図は第1図における演算・定量部(4)の動作を示すフローチャート、第4a図～第4g図(a)及び(b)は第3図のフローチャート説明図、第5図はこの発明の装置で測定して得られた生成二酸化炭素のピーク図である。

- (1) ……全炭素測定装置、
- (2) ……キャリアガス供給部、(3) ……アルカリ性水、
- (4) ……加温器、(5) ……試料注入器、
- (6) ……試料導入部、(7) ……酸化触媒、
- (8) ……燃焼管、(9) ……加熱炉、(10) ……燃焼部、
- (11) ……水分蒸気除去部、(12) ……濾過部、
- (13) ……非分散形赤外線ガス検出器、
- (14) ……検出信号のピーク面積の演算・定量部、
- (15) ……表示部。

代理人 弁理士 野 河 信太郎



第 2 図



Best Available Copy

COPY

図 3

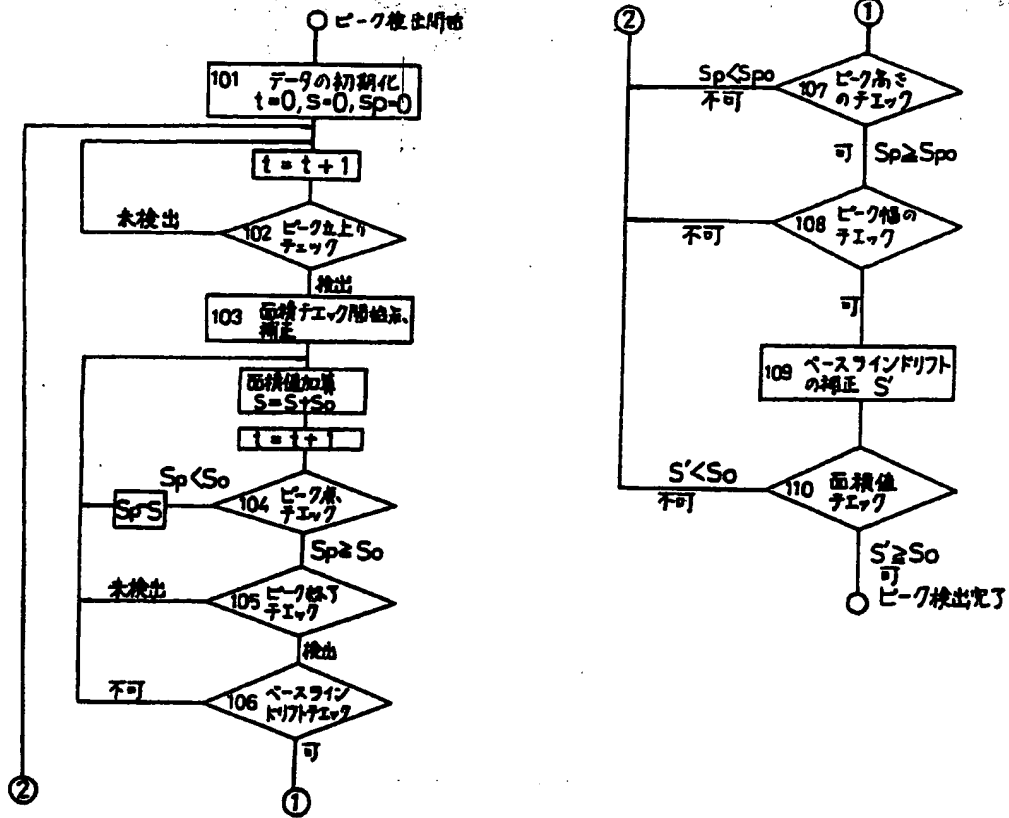


図 4

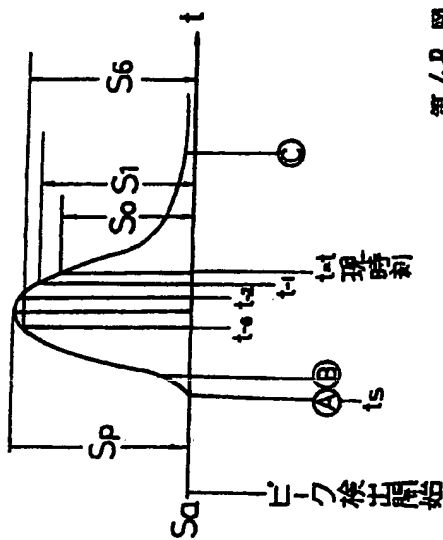


図 5

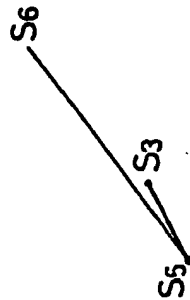
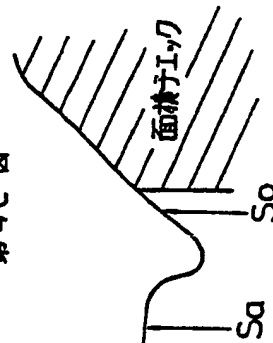


図 6



Best Available Copy

COPY

